

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月6日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010127 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 211/61,
217/92, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07103

(22) 国際出願日: 2002年7月12日 (12.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-220946 2001年7月23日 (23.07.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人 石油産業活性化センター (PETROLEUM ENERGY CENTER, A JURIDICAL INCORPORATED FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都港区虎ノ門4丁目3番9号 Tokyo (JP). 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩隈 俊裕

(IWAKUMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 荒金 崇士 (ARAKANE, Takashi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 楠本 正 (KUSUMOTO, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 プリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.

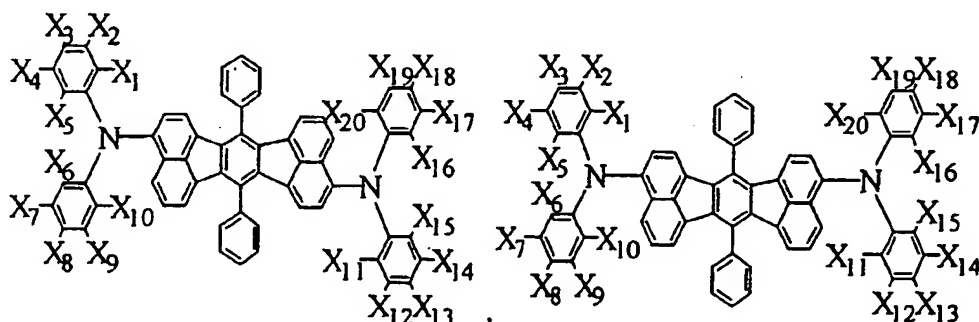
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL AROMATIC COMPOUNDS AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 新規芳香族化合物及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子



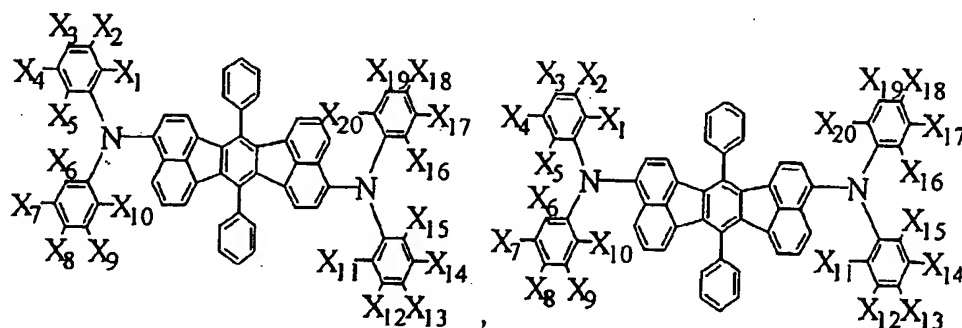
(57) Abstract: The invention provides novel aromatic compounds represented by the general formula (I) and red-emitting organic electroluminescent devices made by using the same, which have high color purity and long life and exhibit high luminous brightness and luminous efficiency even when a low voltage is impressed: (I) wherein (1) at least four of X₁ to X₂₀ are each C₁₋₆ alkoxy, (2) at least one of X₁ to X₂₀ is C₁₋₆ alkyl and at least one thereof is C₁₋₆ alkoxy, with the proviso that the sum total of the alkyl and alkoxy groups is four or above, (3) at least six of X₁ to X₂₀ are each C₁₋₆ alkyl, or (4) at least four of X₁ to X₂₀ are each C₁₋₆ alkyl and two of the alkyl groups each have three to six carbon atoms.

[続葉有]



(57) 要約:

下記一般式（I）で表される新規芳香族化合物及びそれを利用した有機EL素子であり、色純度が高く、低い印可電圧でも発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子及び有機EL素子に利用する新規芳香族化合物を提供する。



（一般式（I）は、（1） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも4つが、炭素数1～6のアルコキシ基、（2） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも1つが炭素数1～6のアルキル基、少なくとも1つが炭素数1～6のアルコキシ基、該アルキル基及び該アルコキシ基の合計が4つ以上、（3） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも6つが、炭素数1～6のアルキル基、又は（4） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも4つが、炭素数1～6のアルキル基で、該アルキル基のうちの2つは炭素数3～6である。）

明細書

新規芳香族化合物及び

それを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、新規な芳香族化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、色純度、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子に利用する新規芳香族化合物に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。有機EL素子は、一般に発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成され、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光する。

現在、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中であり、特に、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子用の発光材料が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば、特開平8-31

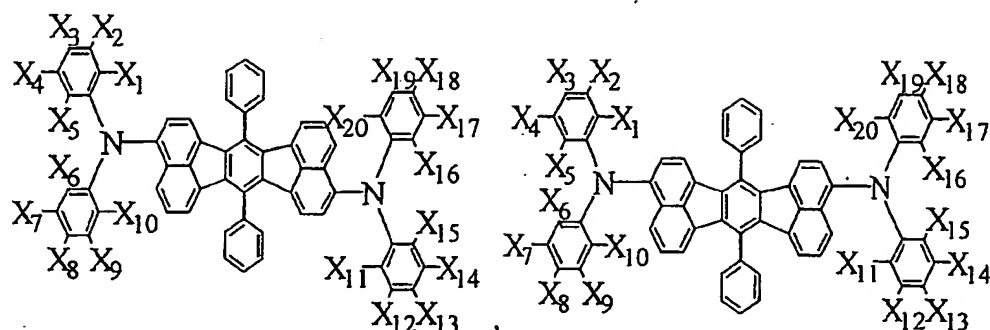
1 4 4 2 号公報には、ナフタセン又はペンタセン誘導体を発光層に添加した赤色発光素子が開示されている。しかし、この発光素子は、赤色純度は優れているものの、印加電圧が 1 1 V と高く、輝度の半減時間は約 1 5 0 時間と不十分であった。特開平 3 - 1 6 2 4 8 1 号公報には、ジシアノメチレン (DCM) 系化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、赤色の純度が不十分であった。特開 2 0 0 1 - 8 1 4 5 1 号公報には、アミン系芳香族化合物を発光層に添加した赤色発光素子が開示されているが、この発光素子は C I E 色度 (0.64, 0.33) と色純度は良いものの、駆動電圧が高かった。また、WO 0 1 / 2 3 4 9 7 には、前記本化合物一般式 (I) において、 $X_1 \sim X_{20}$ のうち 4 つがメチル基である化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、発光色が赤橙色であり、色度が不十分であった。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度が高く、低い印可電圧でも発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機 EL 素子及び有機 EL 素子に利用する新規芳香族化合物を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する母骨格に結合させたジフェニルアミノ基上に電子供与性の置換基をさらに導入することにより、色純度が高く、低電圧駆動で高輝度、高効率な発光が可能で、寿命の長い素子が提供できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は下記一般式 (I) で表される新規芳香族化合物を提供するものである。



(一般式 (I) は、下記 (1) ~ (4) のいずれかを満たす。

(1) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 4 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、残りが水素である。

(2) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、該アルキル基及び該アルコキシ基の合計が 4 つ以上で、残りが水素である。

(3) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 6 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、残りが水素である。

(4) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 4 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基であって、該アルキル基のうちの 2 つは炭素数 3 ~ 6 で、残りが水素である。)

また、本発明は、一対の電極間に発光層又は発光層を含む複数層からなる有機化合物層を有する有機 EL 素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が請求項 1 に記載の一般式 (I) で表される芳香族化合物を含有する有機 EL 素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の新規芳香族化合物は、前記一般式 (I) において、下記 (1) ~ (4) のいずれかを満たすものである。

(1) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 4 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、残りが水素である。

(2) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、該アルキル基及び該アルコキシ基の合計が 4 つ以上で、残りが水素である。

(3) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 6 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、残りが水素である。

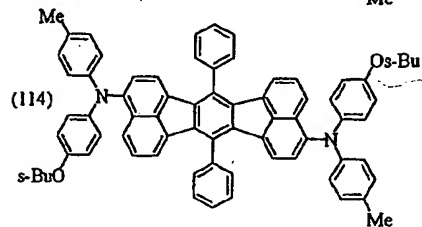
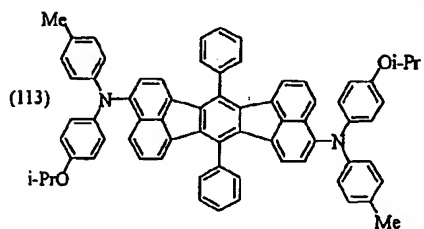
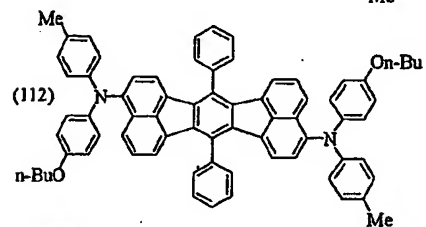
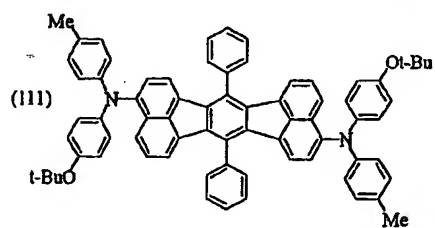
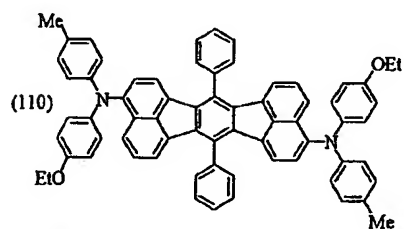
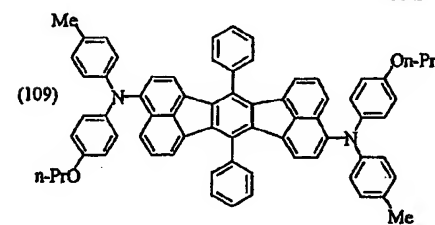
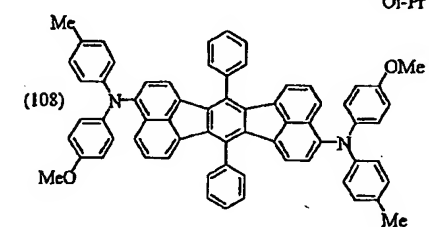
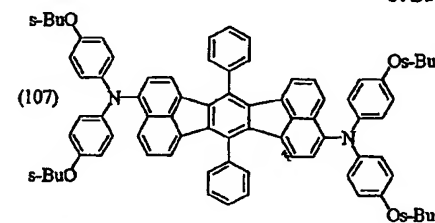
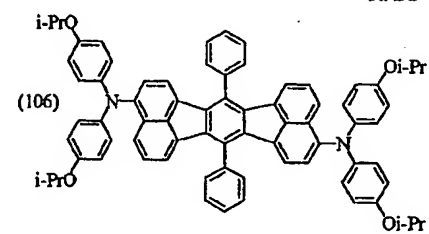
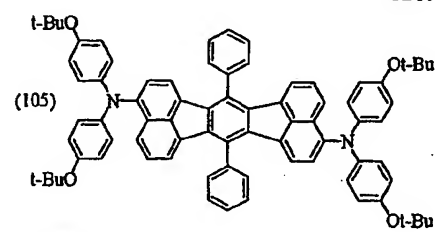
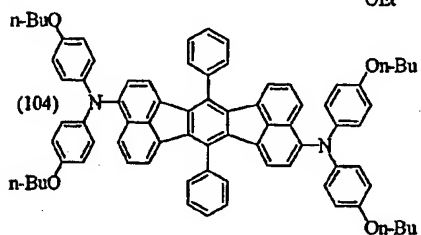
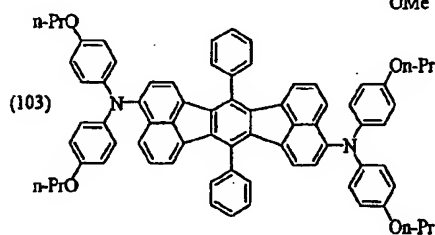
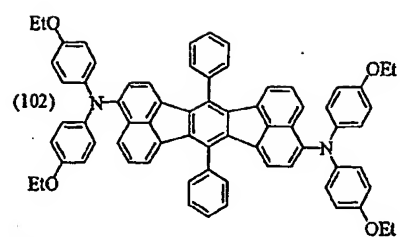
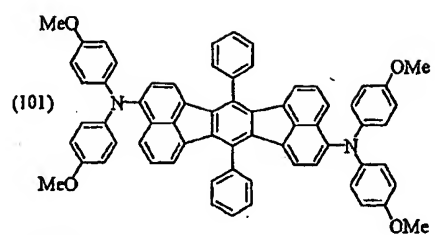
(4) $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも 4 つが、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基であって、該アルキル基のうちの 2 つは炭素数 3 ~ 6 で、残りが水素である。

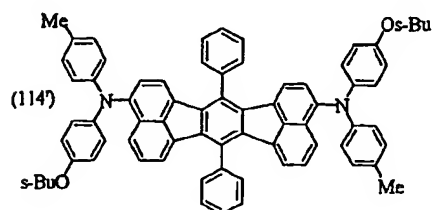
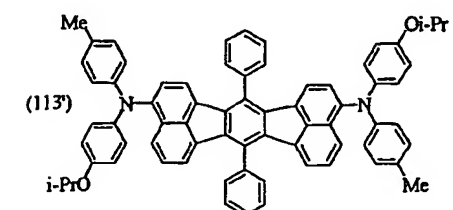
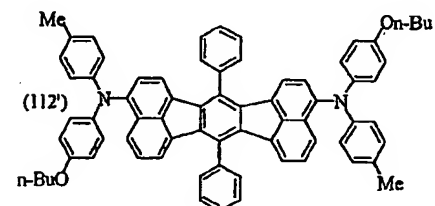
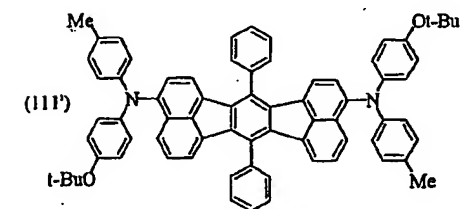
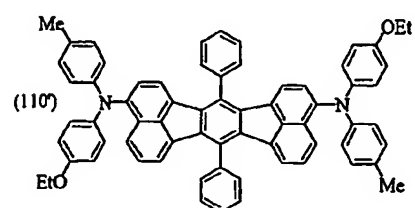
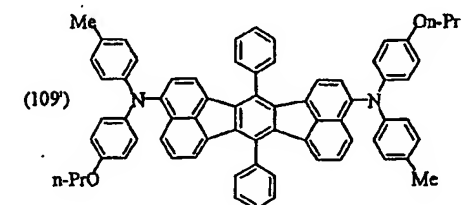
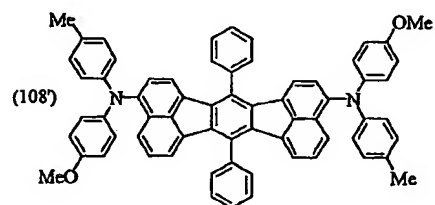
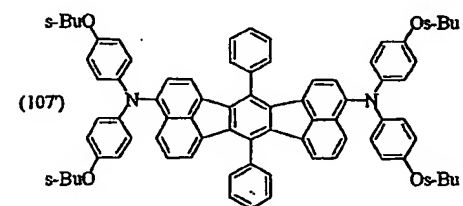
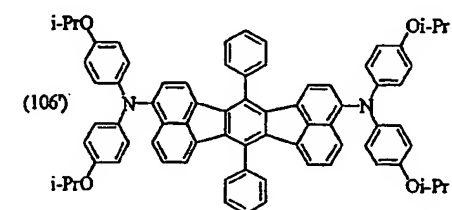
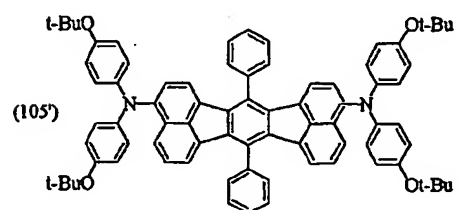
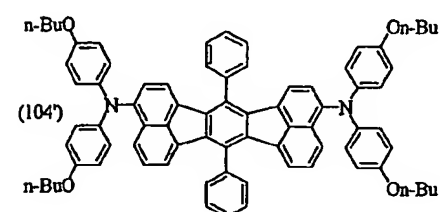
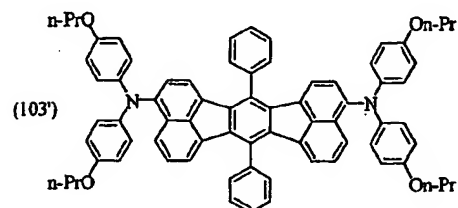
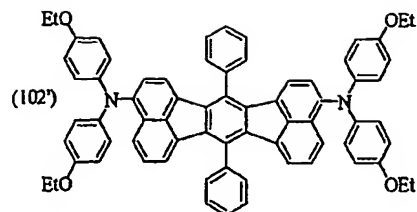
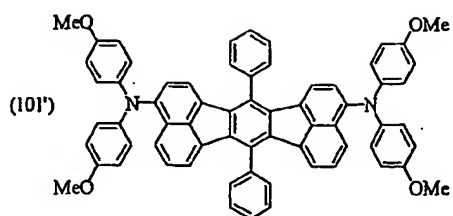
前記一般式 (I) において、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基である。

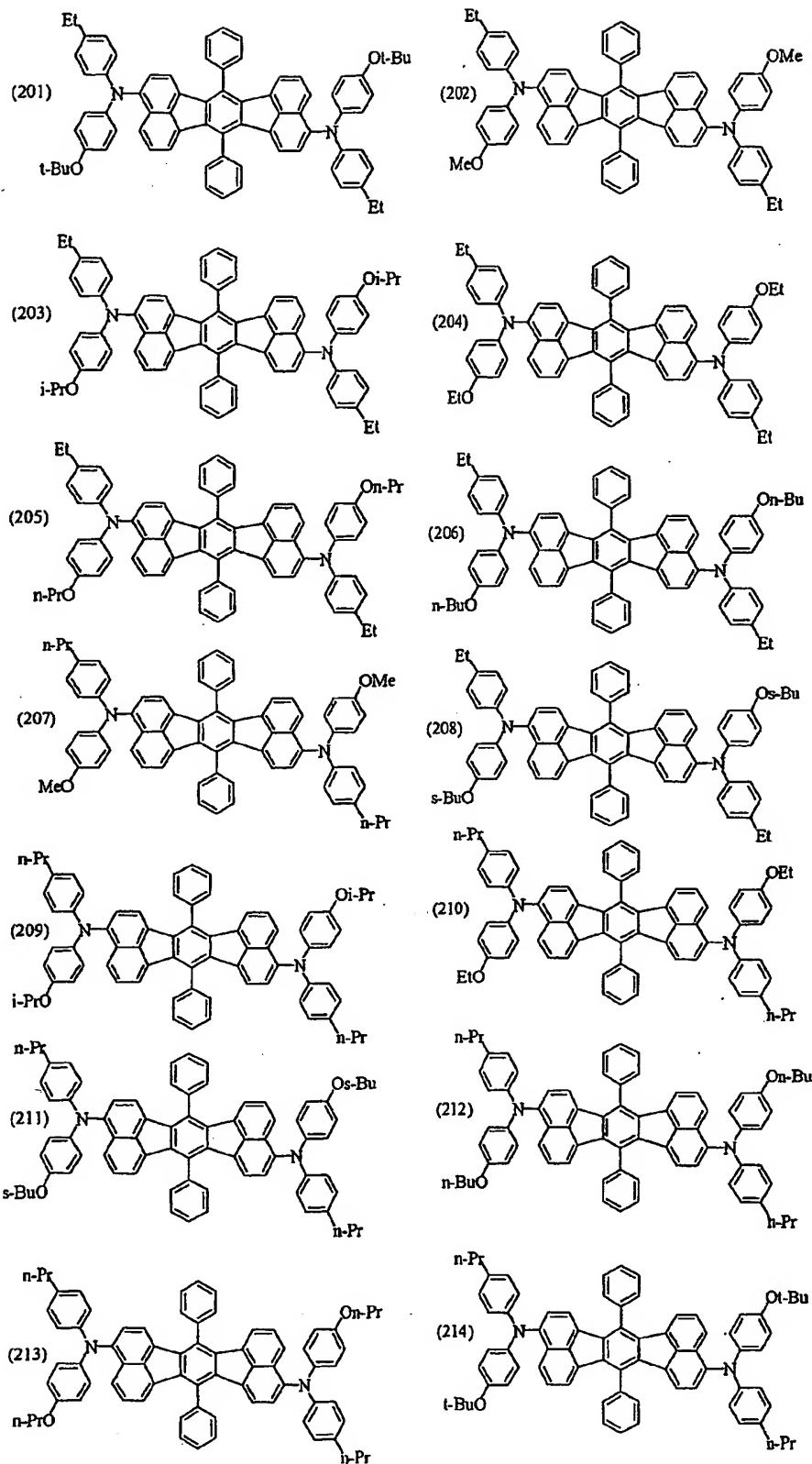
炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブ

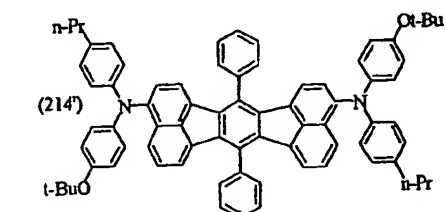
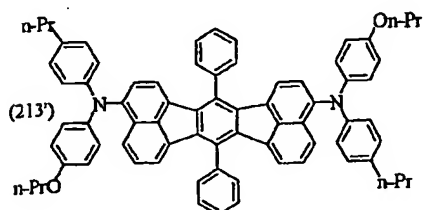
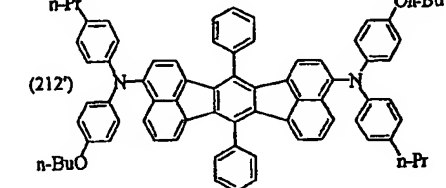
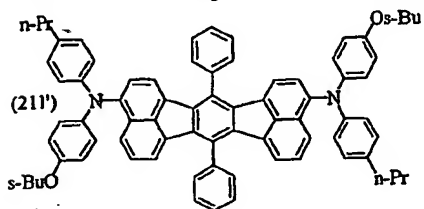
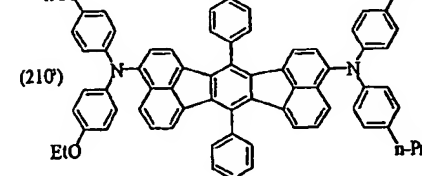
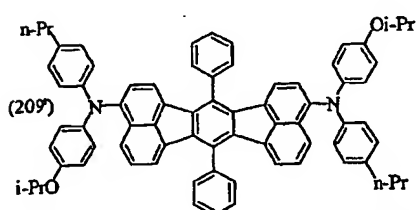
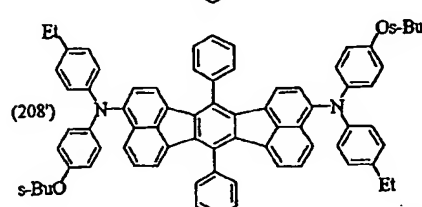
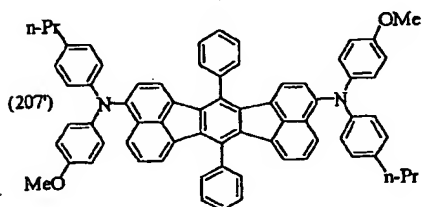
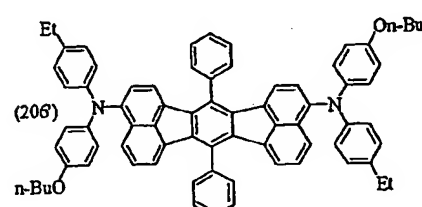
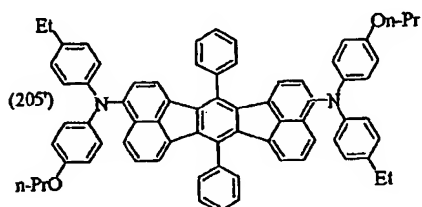
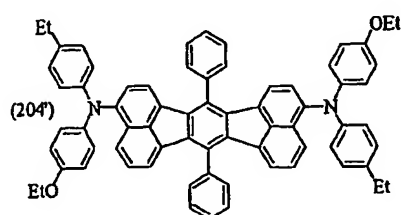
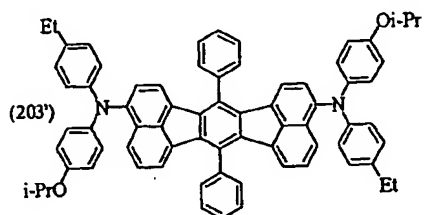
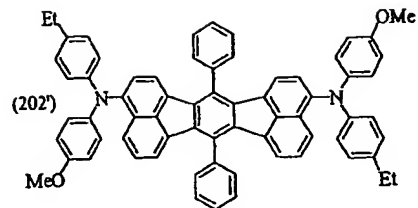
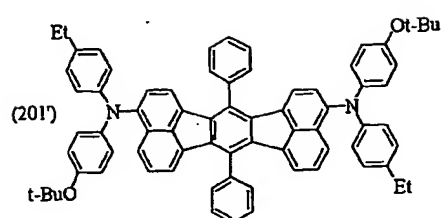
トキシ基、s-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペントキシ基、2-ペントキシ基、3-ペントキシ基、2,2-ジメチルプロボキシ基、n-ヘキソキシ基等が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロボキシ基、イソプロボキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、s-ブトキシ基、イソブトキシ基である。

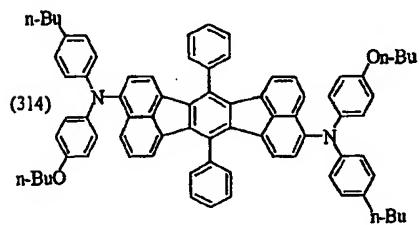
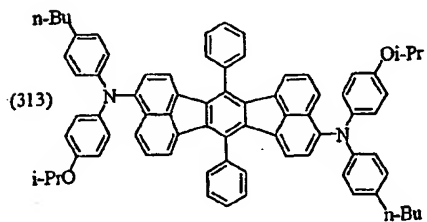
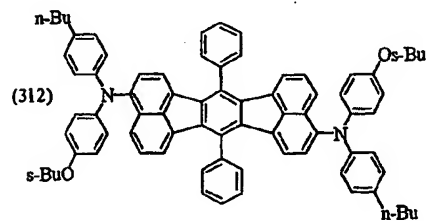
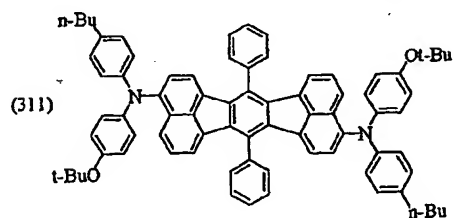
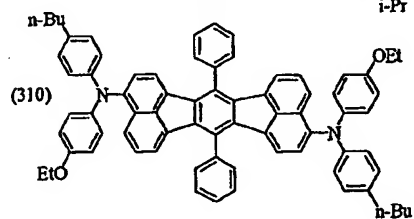
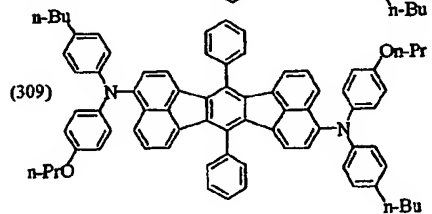
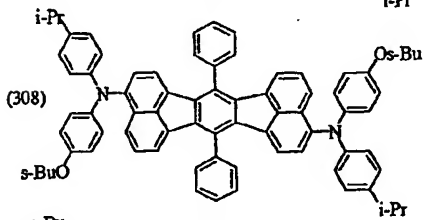
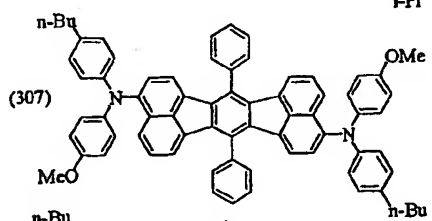
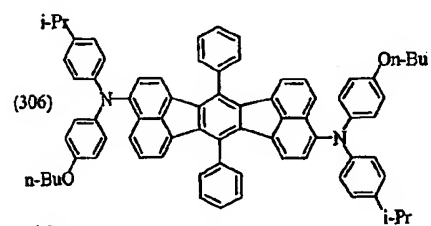
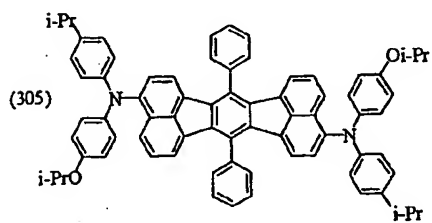
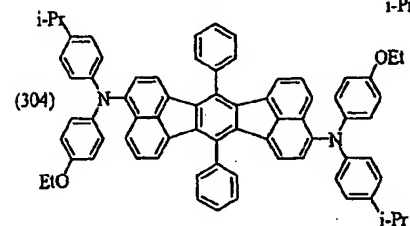
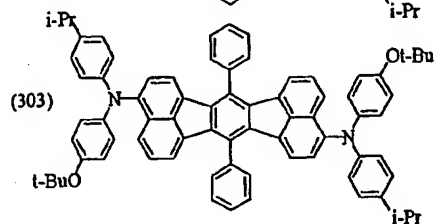
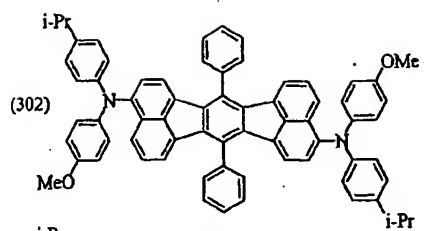
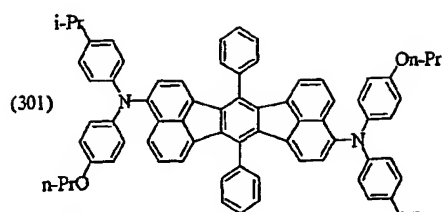
本発明の一般式(I)で表される芳香族化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれら例示化合物に限定されるものではない。なお、式中、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基、Hexはヘキシル基である。

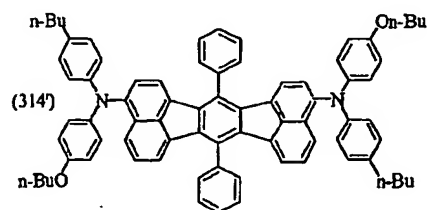
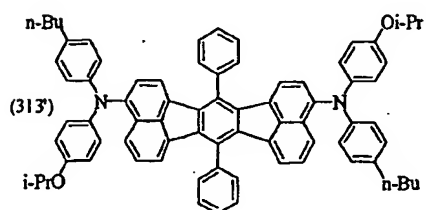
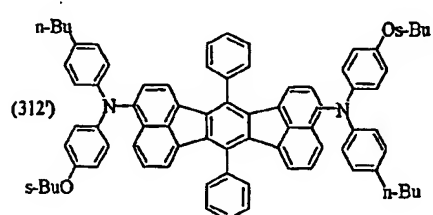
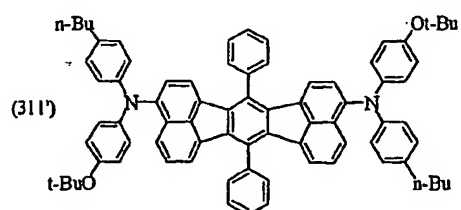
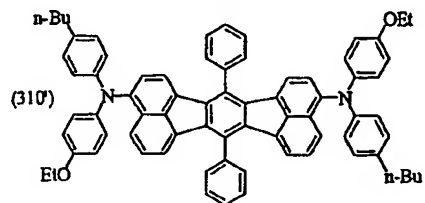
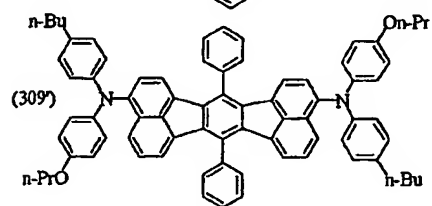
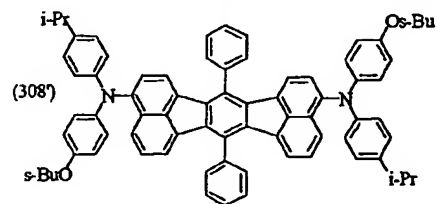
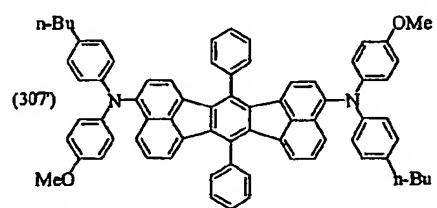
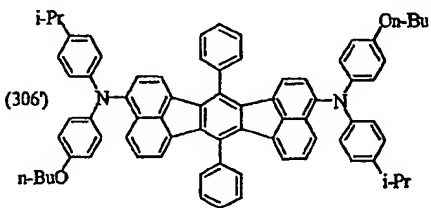
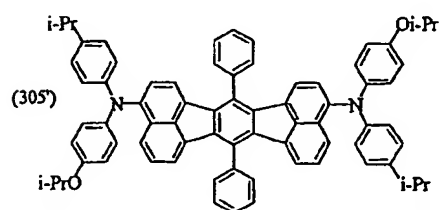
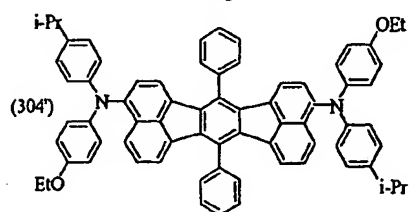
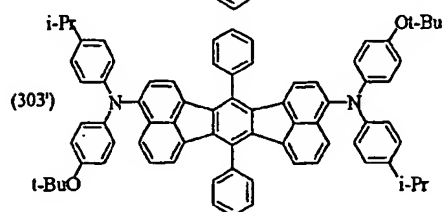
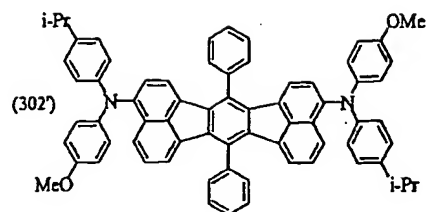
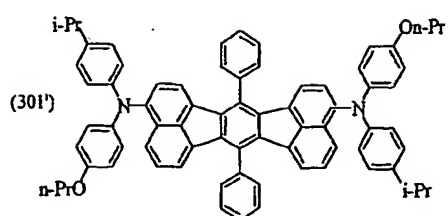


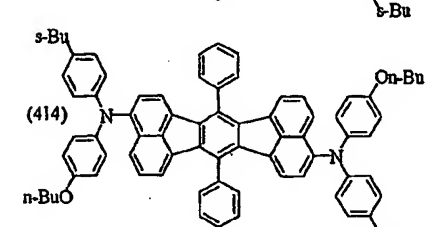
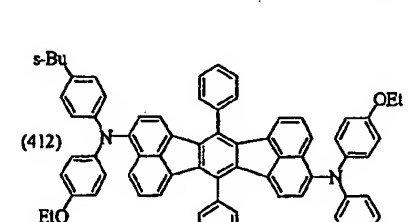
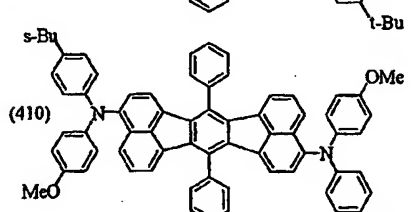
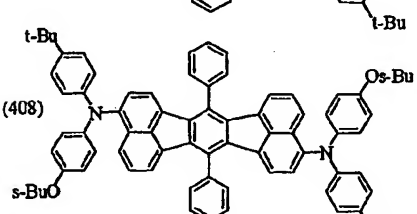
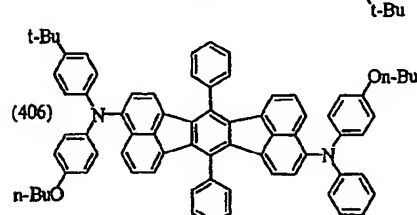
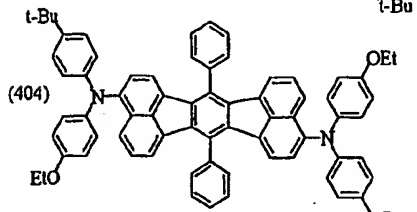
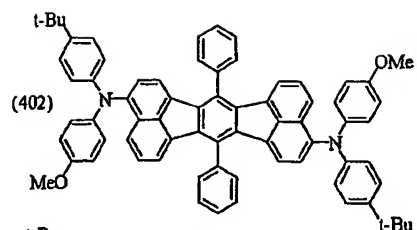
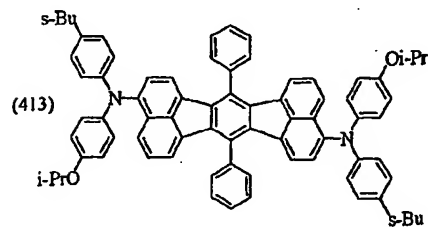
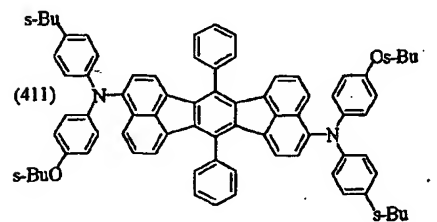
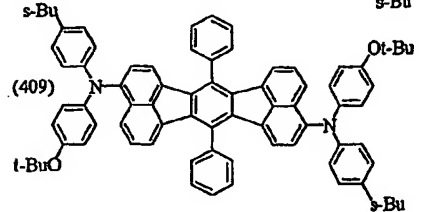
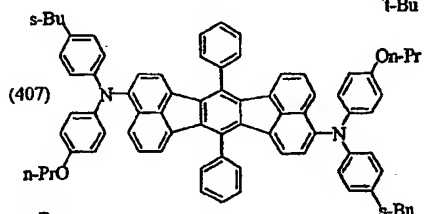
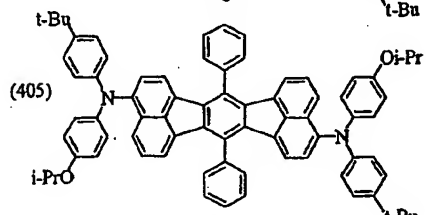
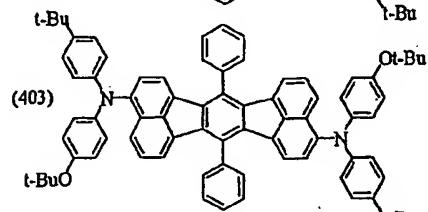
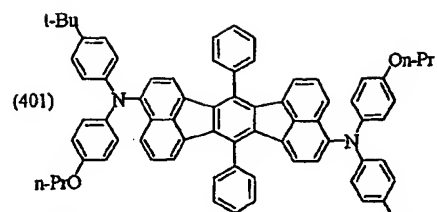


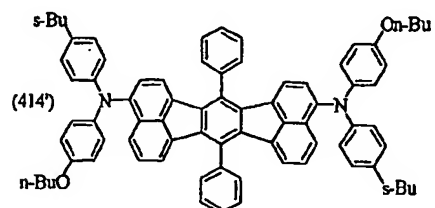
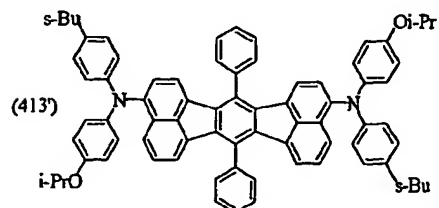
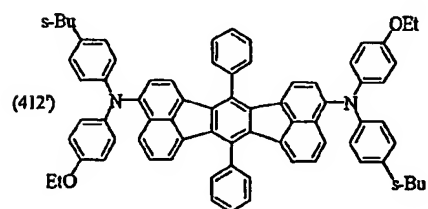
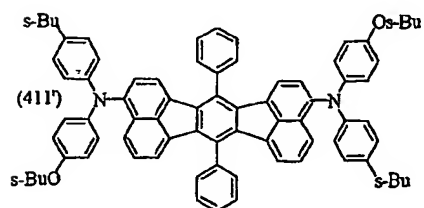
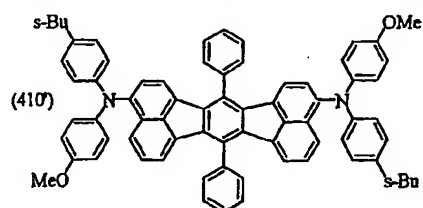
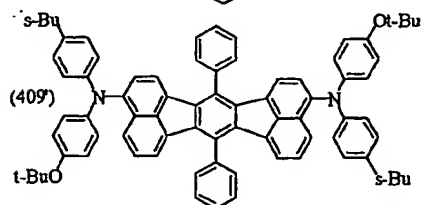
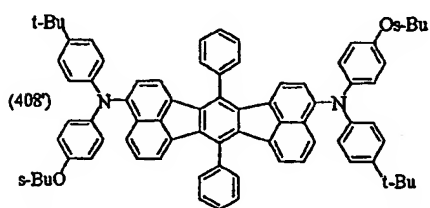
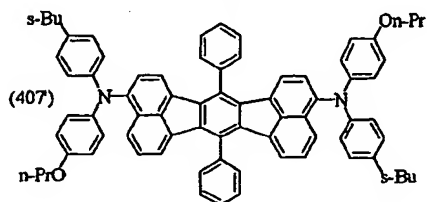
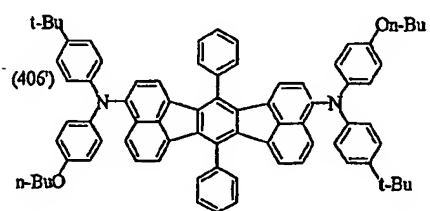
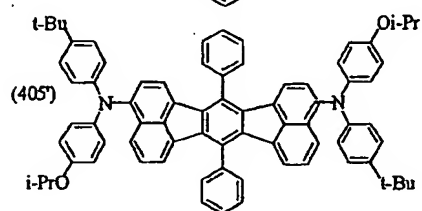
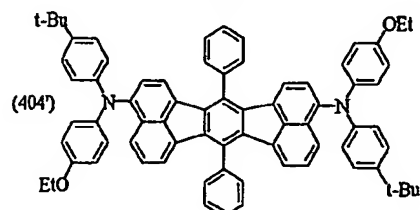
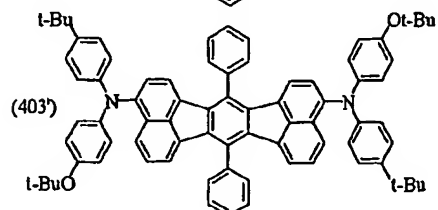
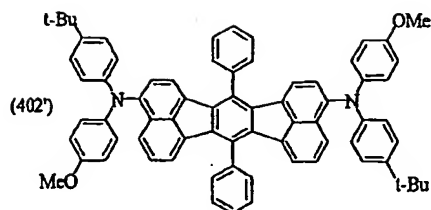
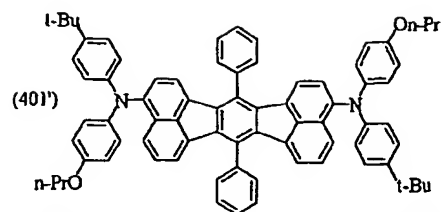


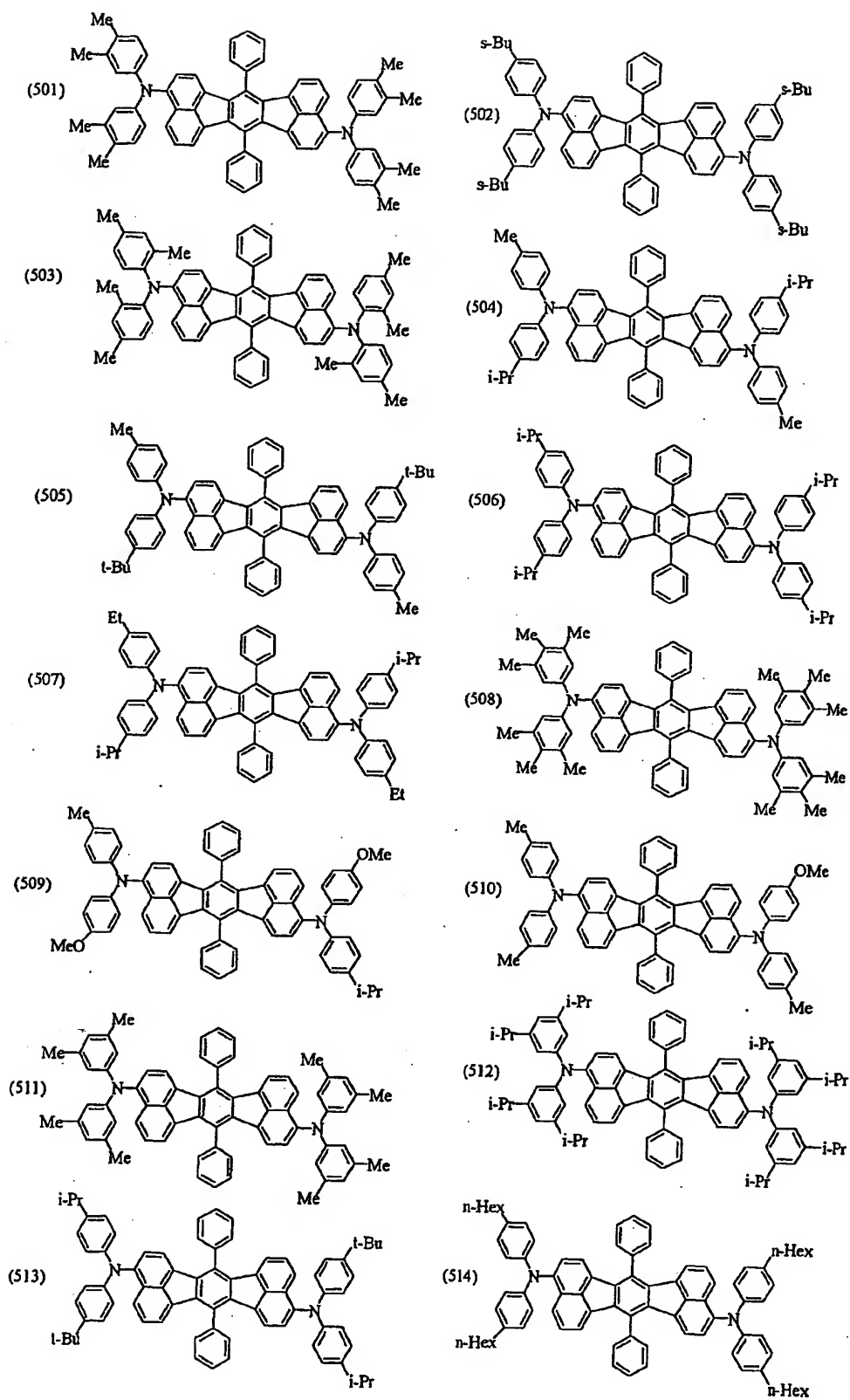


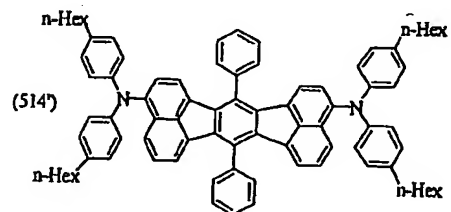
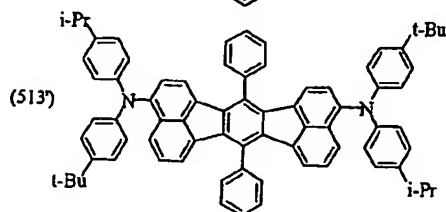
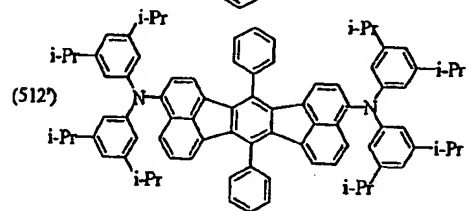
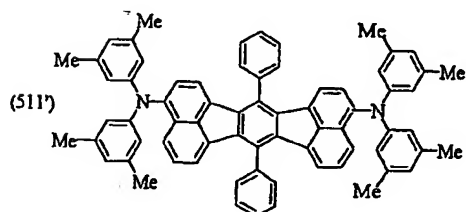
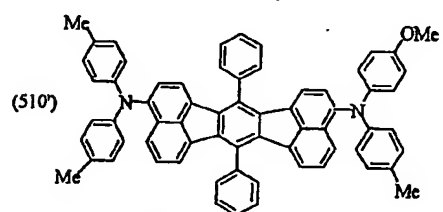
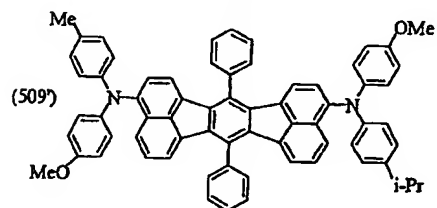
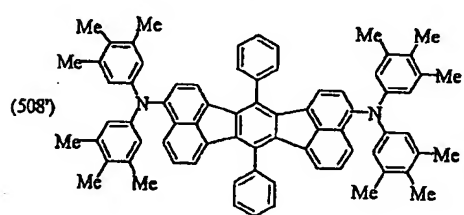
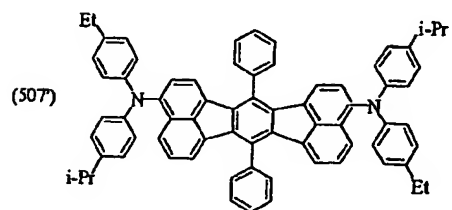
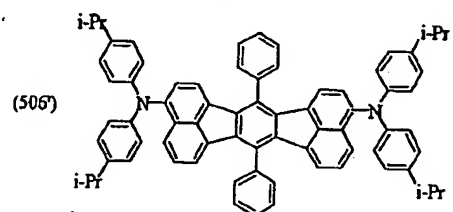
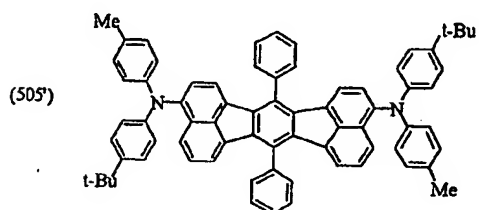
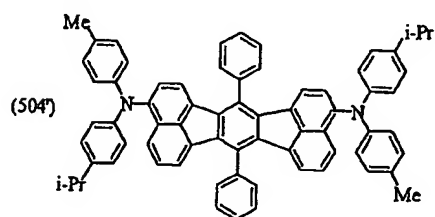
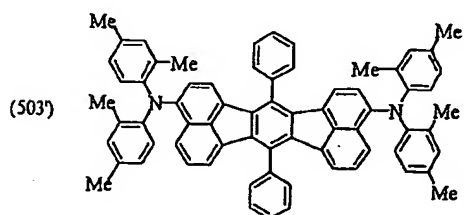
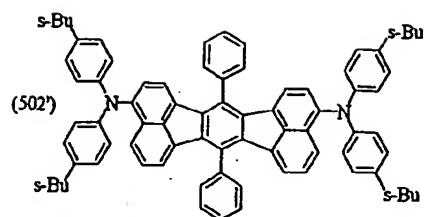
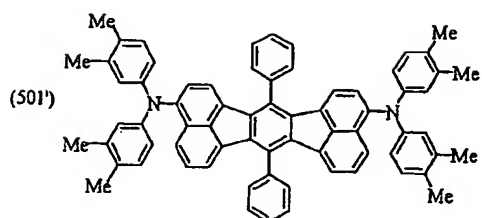


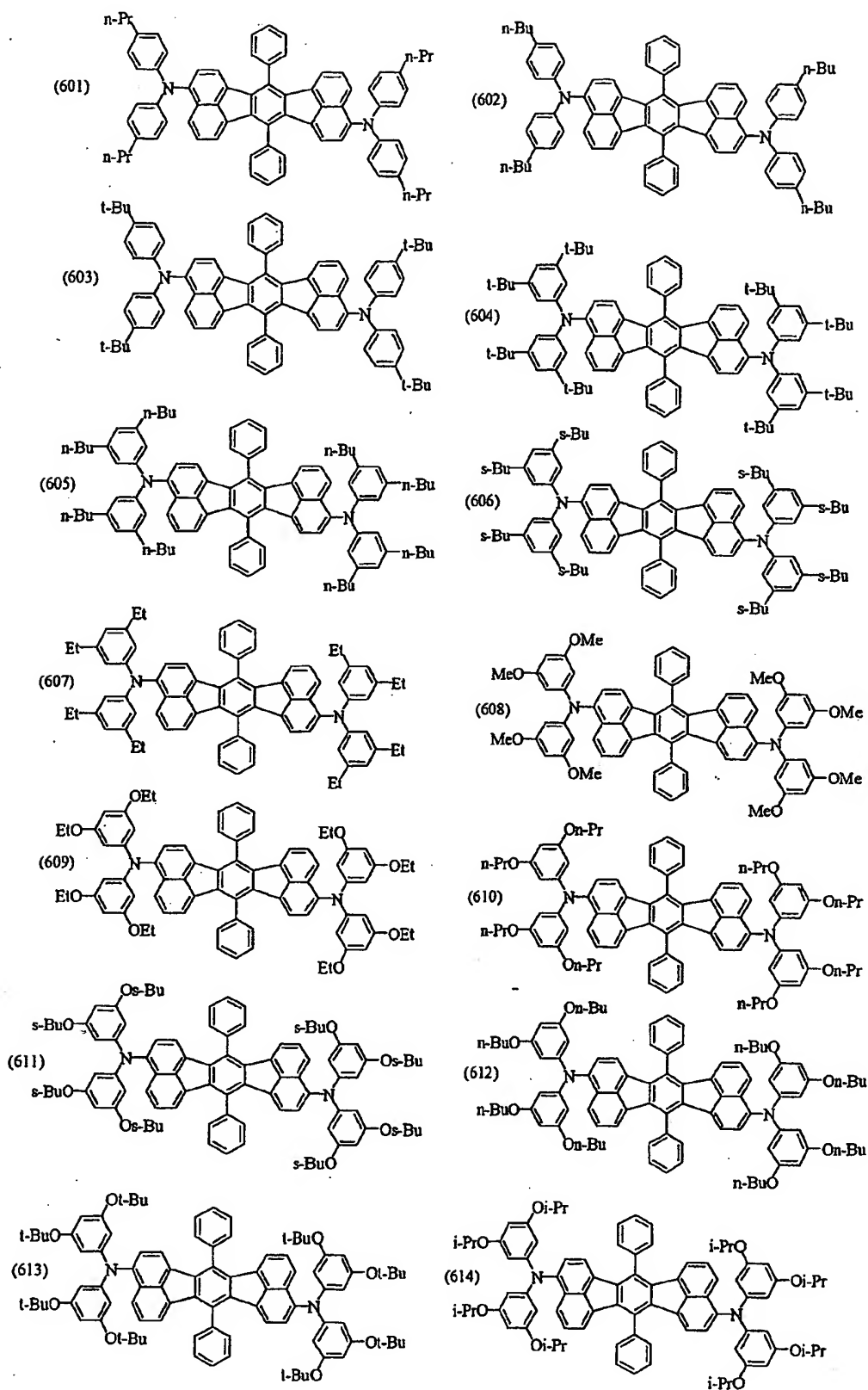


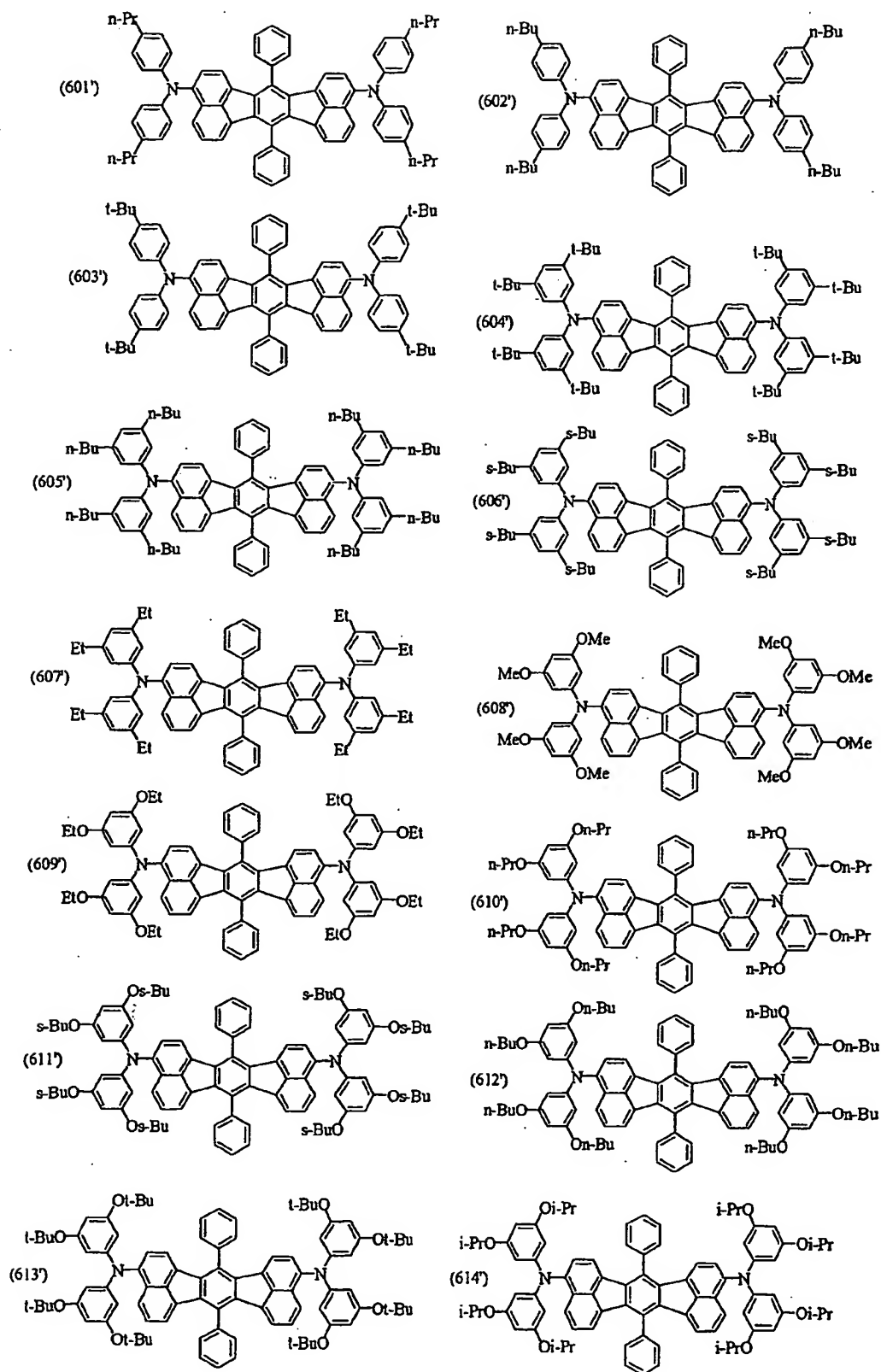


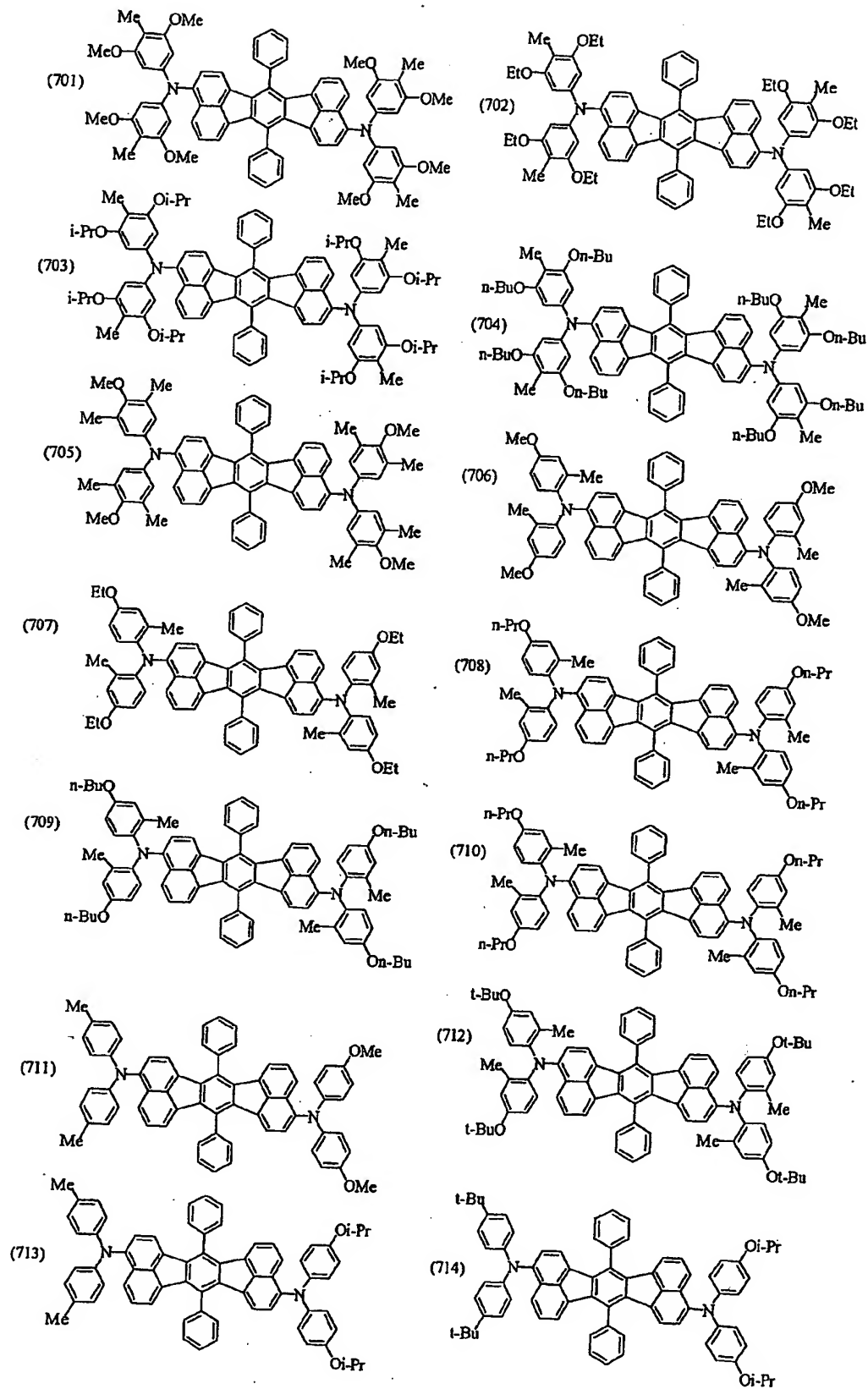


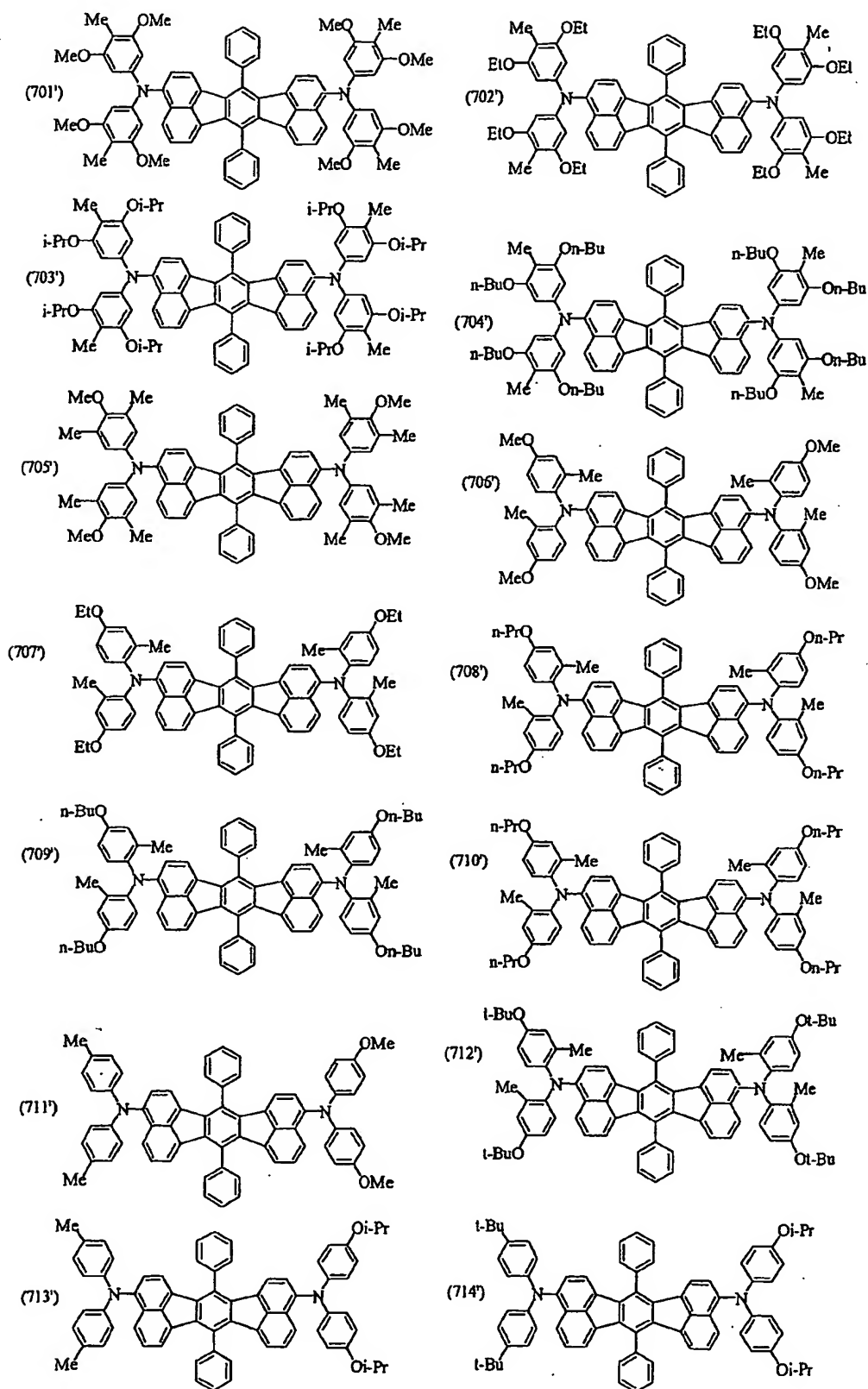












本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機化合物層を形成した素子であり、該有機化合物層の少なくとも一層が前記一般式（I）で表される芳香族化合物を含有する。有機EL素子が一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、例えば、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極の多層構成で積層したものが挙げられる。

本発明においては、有機化合物層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることが好ましい。

また、有機化合物層が、一般式（I）で表される示される芳香族化合物を1～70重量%含有することが好ましい。含有量が1重量%未満であると本発明の効果が得られず、70重量%を越えると耐久性及び発光効率が低下する傾向がある。

発光層もしくは有機化合物層には、必要に応じて、本発明の一般式（I）の化合物に加えて、さらに公知の発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上させたり、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、りん光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、発光輝度や発光効率を向上させ

ることができる。

また、正孔注入層、発光層及び電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層という。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層という。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択され使用される。

一般式（I）の化合物と共に有機層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられる。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体

的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等、これらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられる。

これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス (4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、及びこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーが挙げられる。フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、例えば、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、C

I_2SiPc 、 $(\text{HO})\text{AlPc}$ 、 $(\text{HO})\text{GaPc}$ 、 VOPc 、 TiOPc 、 MoOPc 、 $\text{GaPc}-\text{O}-\text{GaPc}$ 等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体が挙げられる。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられる。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガ、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)

(1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート) ガリウム等が挙げられる。

また、含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール及びトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられる。

本発明の有機EL素子は、有機化合物層と電極との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、 LiO_x 、 LiON 、 TiO_x 、 TiON

、 TaO_x 、 $TaON$ 、 TaN_x 、 C など各種酸化物、窒化物、酸化窒化物が挙げられる。特に陽極に接する層の成分としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 GeO_x 、 C が安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF が好ましい。

また、本発明の有機EL素子の温度、湿度及び雰囲気等に対する安定性を向上させるために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、 4 eV より大きな仕事関数を持つものが適しており、例えば、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、 4 eV より小さな仕事関数を持つものが適しており、例えば、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が挙げられる。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要により二層以上の層構成であってもよい。

本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好

ましい。また、基板も透明であることが好ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的強度及び熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度を得られない。通常膜厚は、5 nm～1

0 μm が好ましく、10 nm \sim 0.2 μm の範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの有機化合物層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

本発明の有機EL素子は、排除体積効果の高いアルキル基を導入した本発明の芳香族化合物を利用することにより、有機EL素子の色純度を損なうことなく昇華性を高めることができ、よりマイルドな条件で素子作製が可能となり、色純度に優れ、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する。

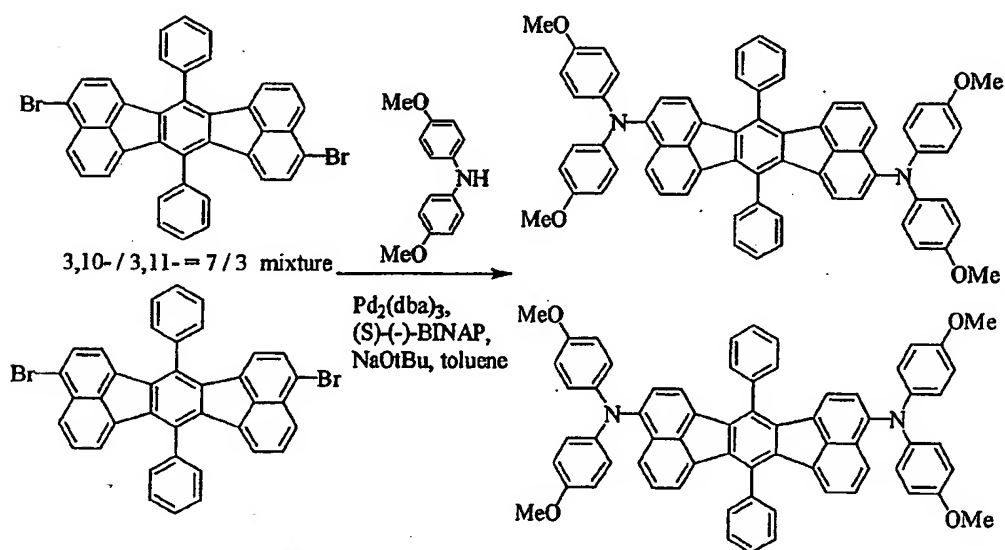
本発明の有機EL素子は、本発明は母骨格に結合したジフェニルアミノ基上に電子供与性の置換基をさらに導入した芳香族化合物を利用することにより、従来より色純度が高く、低電圧駆動で高発光輝度、高発光効率の発光が可能であり、さらに前記芳香族化合物に嵩高いアルキル置換基が導入されていることにより、色純度を損なうことなく昇華性を高めることができ、よりマイルドな条件で素子の製造が可能である。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に有用である。

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

製造例1（化合物（101）及び（101'）の合成）

化合物（101）及び（101'）の合成過程における化学反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに、3,10-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン及び3,11-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン混合物(混合比7:3)3.0g(4.72mmol)、4,4'-ジメトキシジフェニルアミン2.38g(10.38mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム(0)64mg(0.07mmol)、(S)-(-)-BINAP(2,2'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル)88mg(0.14mmol)、ナトリウムt-ブトキシド1.1g(11.4mmol)を入れてアルゴン置換した後、脱水トルエン50ミリリットルを加えて攪拌しながら110℃に昇温し、さらに7時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷やし、50ミリリットルのジクロロメタンを加え、室温でしばらく攪拌した後濾過した。濾液を濃縮し、ジクロロメタンを溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで目的物を分離した。溶媒を除去し、得られた残さをさらにトルエン・エタノール混合溶媒で再結晶化させ、析出した結晶を濾別、乾燥し、3.6g(3.86mmol)の化合物(101)及び(101')を得た(収率82%)。次に得られた化合物(101)及び(101')を350℃、 5.0×10^{-6} Torrで脱気精製し、紫色粉末を得た。

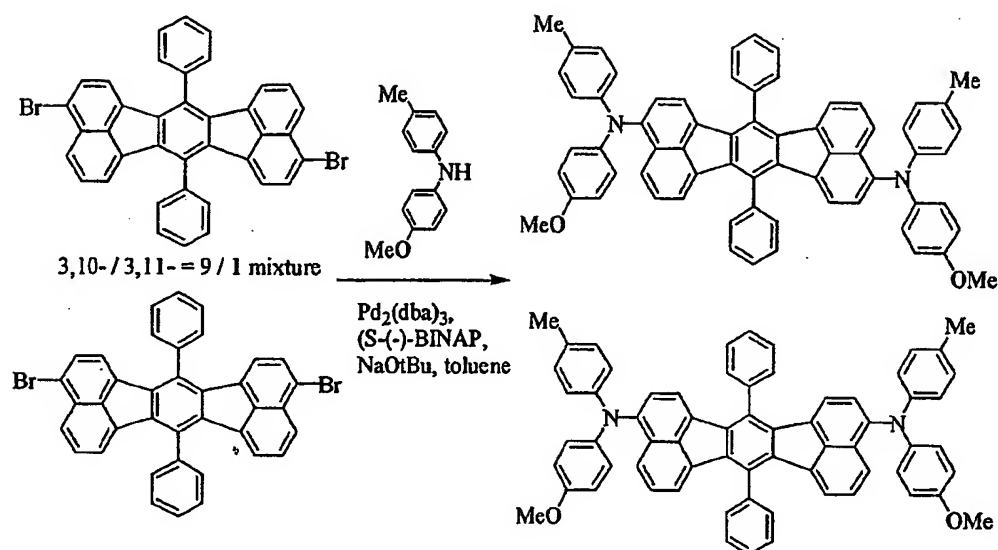
得られた化合物(101)及び(101')のフィールドディフュージョン(FD)マス分析及びHPLC純度の測定結果を以下に示す。

FDマス分析: 932 (M^+ , bp)、466 (M^{2+})

HPLC純度: 95%

製造例2(化合物(108)及び(108')の合成)

化合物(108)及び(108')の合成過程における化学反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに、3,10-ジブロモ-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン、3,11-ジブロモ-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン混合物(混合比9:1)3.0g(4.72mmol)、(4-メトキシフェニル)-p-トリールアミン2.21g(10.38mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)64mg(0.07mmol)、(S)-(-)-BINAP88mg(0.14mmol)、ナトリウムt-ブトキシド1.1g(11.4mmol)を入れてアルゴン置換した後、トルエン50ミリリットルを加えて攪拌しながら110℃に昇

温し、さらに7時間攪拌した。反応終了後室温まで冷やし、50ミリリットルの脱水トルエンを加え、室温でしばらく攪拌した後濾過した。残さを少量の水、ジクロロメタンで順に洗浄し、60℃で乾燥した。一方、濾液を水で洗浄し、有機層を分離した後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。有機層を濾過、濃縮して得られた残さを先に分離乾燥した残さと合わせ、トルエン、エタノール混合溶媒で再結晶化させ、析出した結晶を濾別、乾燥し、3.2g (3.56 mmol) の化合物(108)及び(108')を得た(収率75%)。次に得られた化合物(108)及び(108')を350℃、 6.4×10^{-6} Torrで脱気精製し、暗赤色粉末を得た。

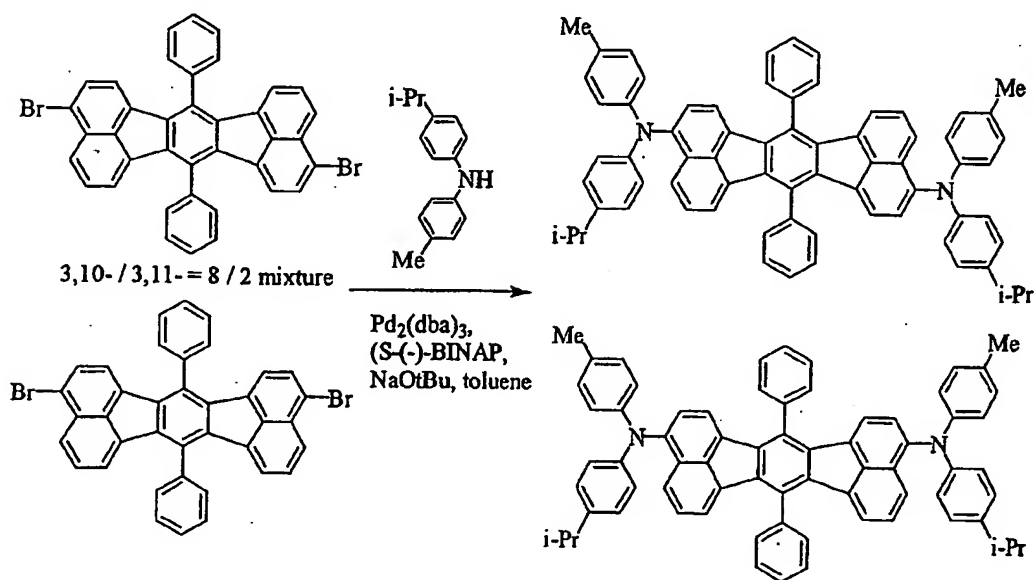
得られた化合物(108)及び(108')のFDマス分析及びHPLC純度の測定結果を以下に示す。

FDマス分析: 900 (M^+ , bp)、450 (M^{2+})

HPLC純度: 98%

製造例3 (化合物(504)及び(504')の合成)

化合物(504)及び(504')の合成過程における化学反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに、3,10-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン、3,11-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン混合物(混合比8:2)2.0g(3.15mmol)、(4-イソプロピルフェニル)-p-トリールアミン1.80g(7.99mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)44mg(0.047mmol)、(S)-(-)-BINAP59mg(0.095mmol)、ナトリウムt-ブトキシド848mg(8.82mmol)を入れてアルゴン置換した後、脱水トルエン50ミリリットルを加えて攪拌しながら115℃に昇温し、さらに7時間半攪拌した。反応終了後室温まで冷やし、50ミリリットルのジクロロメタンを加え、室温でしばらく攪拌した後濾過した。残さを水、ジクロロメタンで順に洗浄した。濾液のうち、有機層を分液ロートで分離した後、硫酸マグネシウムで乾燥後再び濾過し、溶媒を留去した。得られた残さを50gのシリカゲルを用いたクロマトグラフィーでジクロロメタン/トルエン3:1混合溶媒で展開して分離精製した。得られた留分を濃縮した後、トルエン、エタノール混合溶媒で再結晶化させ、析出した結晶を濾別、乾燥し、2.3g(2.49mmol)の化合物(504)及び(504')を得た(収率79%)。次に得られた化合物(504)及び(504')1.0gを450℃、 5.6×10^{-4} Torrで昇華すると、1.5時間で速やかに昇華され、赤色の昇華精製物を得た。

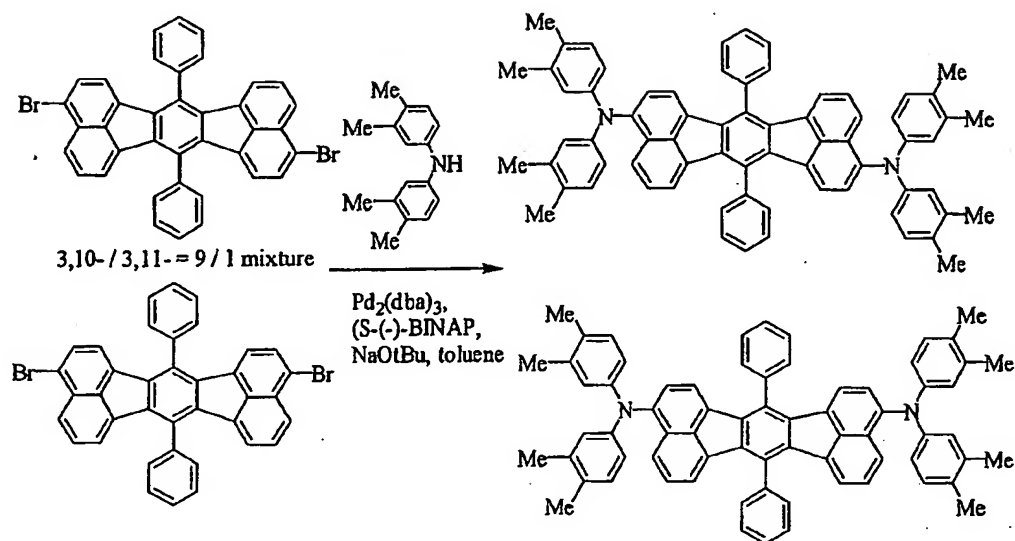
得られた化合物(504)及び(504')のFDマス分析及びHPLC純度の測定結果を以下に示す。

FDマス分析: 940 (M^+ , bp)

HPLC純度：98%

製造例4（化合物（501）及び（501'）の合成）

化合物（501）及び（501'）の合成過程における化学反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに、3,10-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン、3,11-ジブromo-7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテン混合物（混合比8：2）2.0g（3.15mmol）、ビス（3,4-ジメチルジフェニル）-アミン1.63g（7.25mmol）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）44mg（0.047mmol）、（S）-（-）-BINAP 59mg（0.095mmol）、ナトリウムt-

ブトキシド 757 mg (7.88 mmol) を入れてアルゴン置換した後、脱水トルエン 50 ミリリットルを加えて攪拌しながら 120 °C に昇温し、さらに 7 時間攪拌した。反応終了後室温まで冷やし、50 ミリリットルのジクロロメタンを加え、室温でしばらく攪拌した後濾過した。残さを水、ジクロロメタンで順に洗浄した。濾液のうち、有機層を分液ロートで分離した後、硫酸マグネシウムで乾燥後再び濾過し、溶媒を留去した。得られた残さをトルエン、エタノール混合溶媒で再結晶化させ、析出した結晶を濾別、乾燥し、1.77 g (1.92 mmol) の化合物 (501) 及び (501') を得た (収率 61%)。次に得られた化合物 (501) 及び (501') 1.0 g を 420 °C、 4.6×10^{-6} Torr で昇華すると、1.5 時間で速やかに昇華され、赤色の昇華精製物を得た。

得られた化合物 (501) 及び (501') の FD マス分析及び HPLC 純度の測定結果を以下に示す。

FD マス分析: 924 (M^+ , bp)

HPLC 純度: 98%

比較例 1

前記一般式 (I) において、 $X_1 \sim X_{20}$ のうち 4 つがメチル基かつ残りが水素である化合物を製造し、460 °C、 4.2×10^{-6} Torr で昇華精製を試みたが、昇華速度が遅く、3 時間かけてもすべての昇華が困難であり、本発明の化合物 (504) 及び (504') や化合物 (501) 及び (501') に比べ昇華性が劣った。

実施例 1 (有機 EL 素子の製造 (化合物 (101) 及び (101')))

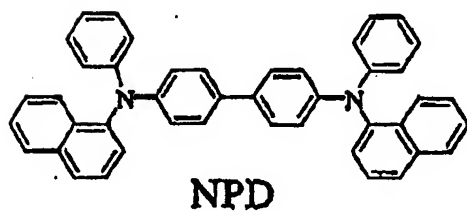
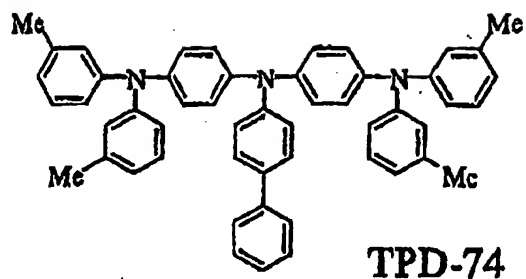
25 × 75 × 1.1 mm サイズのガラス基板上に、膜厚 120 nm のインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス

基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄を行なった後、真空蒸着装置に設置した。

まず、下記化合物TPD74を60nmの厚さに蒸着した後、その上に下記化合物NPDを20nmの厚さに蒸着した。次いで、発光材料として製造例1で得られた化合物(101)及び(101')とAlq(8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体)を重量比3:10(化合物(101)及び(101')の重量12.9重量%)で厚さ50nmに同時蒸着し、さらにAlqを10nmの厚さに蒸着した。TPD74、NPD、DC29:Alq及びAlqはそれぞれ正孔注入層、正孔輸送層、発光媒体層及び電子注入層である。

次に、ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極である。このようにして有機EL素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ電圧6.7V、電流密度8.6mA/cm²にて、輝度104cd/m²の赤色発光が得られ、色度座標(0.67, 0.33)、発光効率1.20cd/Aであった。



実施例 2（有機 EL 素子の作製（化合物（108）及び（108'）））

実施例 1 において、化合物（101）及び（101'）の代わりに、製造例 2 で得られた化合物（108）及び（108'）（化合物（108）及び（108'）の重量 13.3 重量％）を使用したこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧 5.2 V、電流密度 4.80 mA/cm² にて、輝度 96.6 cd/m² の赤色発光が得られ、色度座標（0.66, 0.34）、発光効率は 2.01 cd/A であった。

実施例 3（有機 EL 素子の作製（化合物（504）及び化合物（5

0 4'))

実施例 1 において、化合物 (1 0 1) 及び化合物 (1 0 1') の代わりに、製造例 3 で得られた化合物 (5 0 4) 及び化合物 (5 0 4') (化合物 (5 0 4) 及び化合物 (5 0 4') の重量 1 3 . 0 重量%) を使用したこと以外は同様にして有機 E L 素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧 5 . 5 V、電流密度 4 . 0 8 m A / c m² にて、輝度 1 1 7 c d / m² の赤色発光が得られ、色度座標 (0 . 6 4 , 0 . 3 6)、発光効率は 2 . 8 7 c d / A であった。

実施例 4 (有機 E L 素子の作製 (化合物 (5 0 1) 及び化合物 (5 0 1')))

実施例 1 において、化合物 (1 0 1) 及び化合物 (1 0 1') の代わりに、製造例 2 で得られた化合物 (5 0 4) 及び化合物 (5 0 4') (化合物 (5 0 4) 及び化合物 (5 0 4') の重量 1 3 . 0 重量%) を使用したこと以外は同様にして有機 E L 素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧 5 . 8 V、電流密度 5 . 7 4 m A / c m² にて、輝度 1 2 7 c d / m² の赤色発光が得られ、色度座標 (0 . 6 5 , 0 . 3 5)、発光効率は 2 . 2 1 c d / A であった。

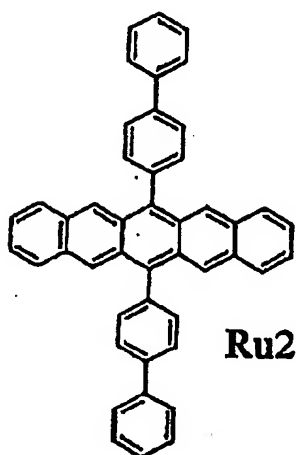
比較例 2 (有機 E L 素子の作製 (化合物 R u 2)

実施例 1 において、発光材料として下記化合物 R u 2 と A l q を重量比 1 : 4 0 (化合物 R u 2 の重量 2 . 0 重量%) で同時蒸着したこと以外は同様にして有機 E L 素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧 1 0 V

で 28.0 mA/cm^2 の電流が流れた。すなわち、実施例 1～4 の素子よりも高い印加電圧が必要であった。

また、発光輝度は 116 cd/m^2 、発光効率 は 0.41 cd/A 、色度座標は $(0.67, 0.32)$ であり、実施例 1～4 と比較して、発光効率が大幅に低かった。



比較例 3 (有機 EL 素子の作製 (比較例 1 の化合物))

実施例 1 において、発光材料として比較例 1 で合成した前記一般式 (I) において、 $X_1 \sim X_{20}$ のうち 4 つがメチル基かつ残りが水素である化合物と Alq を重量比 10 : 1 (比較例 1 の化合物の重量 5.29 重量%) で同時蒸着したこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧 6.5 V、電流密度 3.78 mA/cm^2 にて、輝度 106 cd/m^2 の

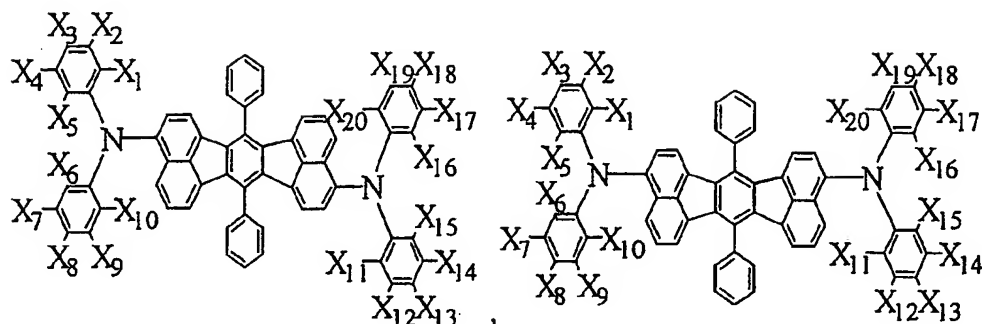
赤橙色発光が得られ、色度座標（0.62, 0.38）、発光効率は2.8 cd/Aであり、実施例1～4と比較して、印加電圧、発光効率は同等であるものの、色純度が悪く赤橙色であった。

産業上の利用可能性

以上詳細に説明したように、本発明の有機EL素子は、母骨格に結合したジフェニルアミノ基上に電子供与性の置換基を導入し、嵩高いアルキル置換基を導入した新規な芳香族化合物を利用することにより、マイルドな条件で素子作製が可能となり、色純度に優れ、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する。

請求の範囲

1. 下記一般式（I）で表される新規芳香族化合物。



（一般式（I）は、下記（1）～（4）のいずれかを満たす。

（1） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも4つが、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、残りが水素である。

（2） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも1つが炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、少なくとも1つが炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基で、該アルキル基及び該アルコキシ基の合計が4つ以上で、残りが水素である。

（3） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも6つが、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基で、残りが水素である。

（4） $X_1 \sim X_{20}$ のうち少なくとも4つが、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基であって、該アルキル基のうちの2つは炭素数3～6で、残りが水素である。）

2. 一对の電極間に発光層又は発光層を含む複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機

化合物層の少なくとも一層が請求項 1 に記載の一般式 (I) で表される芳香族化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 有機化合物層が、正孔輸送層及び／又は発光層である請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

4. 有機化合物層が、一般式 (I) で表される芳香族化合物を 1 ～ 70 重量％含有する請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 有機化合物層と電極との間に無機化合物層を有する請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 発光色が赤色系発光である請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C211/61, 217/92, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C211/61, 217/92, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/48116 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 05 July, 2001 (05.07.01), & JP 2001-250690 A & EP 1182244 A1	1-6
X	WO 01/23497 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 05 April, 2001 (05.04.01), & EP 1138745 A1	1-6
P,X	WO 02/52904 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 04 July, 2002 (04.07.02), & JP 2002-198183 A	1-6
P,X	WO 02/20693 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 14 March, 2002 (14.03.02), (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2002 (15.10.02)Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01/76323 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 11 October, 2001 (11.10.01), & JP 2001-284050 A & EP 1191822 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C211/61, 217/92, C09K11/06, H05B33/14, 33/22		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C211/61, 217/92, C09K11/06, H05B33/14, 33/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
REGISTRY (STN), CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/48116 A1 (Idemitsu Kosan Co.) 2001.07.05 & JP 2001-250690 A & EP 1182244 A1	1-6
X	WO 01/23497 A1 (Idemitsu Kosan Co.) 2001.04.05 & EP 1138745 A1	1-6
P, X	WO 02/52904 A1 (Idemitsu Kosan Co.) 2002.07.04 & JP 2002-198183 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	15.10.02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前 田 憲 彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 02/20693 A1 (Idemitsu Kosan Co.) 2002. 03. 14 (ファミリーなし)	1-6
P, X	WO 01/76323 A1 (Idemitsu Kosan Co.) 2001. 10. 11 & JP 2001-284050 A & EP 1191822 A1	1-6

THIS PAGE BLANK (USPTO)